

鉄浴式溶融還元プロセスにおける りんと硫黄の分配平衡の推算

日野光兀*・山本晋也*²・萬谷志郎

Estimation of Phosphorus and Sulphur Distribution Equilibria in Bath Smelting Process

Mitsutaka HINO, Shin-ya YAMAMOTO and Shiro BAN-YA

(1994年8月22日受理)

The distribution equilibria of oxygen, phosphorus and sulphur between 1-10 mol% Fe_2O containing $CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO$ slag saturated with $2CaO \cdot SiO_2$ and liquid iron were observed at steelmaking temperature in the present work to consider the distribution of each element in steady state between the slag and iron-carbon melt in bath smelting process.

It was assumed that the oxygen potential at slag-metal interface was not controlled by the activity of oxygen in metal phase but almost done by the iron oxide activity in slag phase and the activities of phosphorus and sulphur in iron-carbon melt were equal to those in liquid iron equilibrated with the present slag. On this assumption, the distribution ratios of phosphorus and sulphur between the slag and iron-carbon melt were estimated at ironmaking temperature as a function of slag composition, carbon content in metal and temperature based on the experimental results.

It was shown that the application of regular solution model to the slag could predict the distribution ratios of phosphorus and sulphur in bath smelting process at any slag composition, carbon content in metal and temperature on the above-mentioned assumption.

1. 緒言

現在、次世代の製鉄法としての鉄浴式溶融還元法を確立するため種々の研究が行われており、スラグ-溶鉄間の種々の元素の分配も、最も重要な研究課題の1つである。本法でのスラグ成分は、そのプロセスからわかるように、高炉系スラグ $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ に低濃度の Fe_2O を含有した4元系が基本であり、これに炉材成分 MgO が少々溶解した5成分系である。

日本鉄鋼連盟溶融還元研究開発委員会が行った試験操業結果¹⁾によると、出鉄される溶鉄中のりんと硫黄濃度は、スラグ中の酸化鉄濃度、並びに溶鉄中

の炭素濃度に大きく依存している。しかしこれらの分配をスラグや溶鉄の成分濃度、操業温度の関数として定式化した報告は見当たらない。

そこで本研究ではこれらの分配を平衡論の立場から定式化することを試みた。実操業法では、溶鉄はほぼ炭素飽和であり、この溶鉄と Fe_2O を含有した高炉系スラグを平衡させる実験は不可能である。そこで本研究ではメタル相として溶鉄を用い、 Fe_2O を1-10 mol % 含有する $2CaO \cdot SiO_2$ 飽和の $CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO$ 系スラグ間との酸素、りん、硫黄の分配平衡を製鋼温度で測定した。この測定結果を基にして熱力学的考察により、スラグ-溶鉄間のりん、硫黄の分配比を温度とスラグ組成の関数として推算した。

* 東北大学工学部

*²東北大学大学院生 (現：住友金属工業株)

2. 実験方法

本研究では、坩堝型に加工した鉄0.015 kg と、その中に充填したタブレット状の(1-10) mol % Fe₂O-CaO-SiO₂-10 mol % Al₂O₃-MgO 系合成スラグ 0.01 kg を、CaO またはドロマイト坩堝 (主に、0.026^{0.D} × 0.018^{1.D} × 0.052¹¹ m の寸法のもの) 中に入れ、MgO 保護坩堝に装填した。これらを反応管上部から水冷キャップを貫通している Mo 線で、垂直型ケラマックス電気抵抗炉の均熱帯に Ar 雰囲気下で降下させ溶解し、1823-1923 K でスラグ-メタル間反応を十分平衡させ、酸素、りん、硫黄の分配平衡を測定した。本測定では、スラグとメタルを合計した全試料質量に対して、配合するりん、硫黄共に0.1-0.9 mass % となるように Fe-P, Fe-S 合金を更に微量添加した。

平衡到達後、反応管の上部キャップを取り外し、試料を MgO 保護坩堝ごと別の Mo 線で吊り上げ、反応管外に取り出し、水冷した黄銅製のチャンバー内に移し、He を吹きつけて急冷した。スラグは粉碎し磁選後、Fe²⁺, T.Fe についてはジフェニルアミンスルホン酸ナトリウムを指示薬とする重クロム酸カリウム滴定法、SiO₂ は重量法、CaO, Al₂O₃, MgO, P₂O₅, S, 並びに鉄中の O, P, S は高周波誘導結合プラズマ発光分光分析により、O は不活性ガスインパルス融解-赤外線吸収法により定量した。本論文中で *N* と表示したのは各スラグ成分のモル分率であり、*N*_{Fe₂O} と書き表したのは、*N*_{FeO} = *N*_{FeO} + *N*_{Fe₂O} を表すものとする。

スラグ、メタル両相の成分の経時変化を調査した予備実験によると、本系での平衡到達時間は 1 h 30 min で十分であることを確認した。

3. 実験結果

本研究で得られた結果を Table 1 に示す。

本研究では、前述したように、CaO またはドロマイト坩堝を用いて、Ar 雰囲気下、溶鉄と (1-10) mol % Fe₂O-CaO-SiO₂-10 mol % Al₂O₃-MgO 系合成スラグを平衡させている。本実験での代表的な、Al₂O₃ 濃度が約 10 mol % の実験終了後の平衡スラグ組成範囲を図示すると Fig. 1 のように、Fe₂O を 1-10 mol % 含有する 2CaO · SiO₂ 飽和のスラグ系となっている。

3. 1 スラグ-溶鉄間の酸素分配平衡

本研究ではスラグと溶鉄間のりん、硫黄の分配平衡を測定したが、これらの分配は酸化、還元反応に基づいている。従って、先ずその基礎となるスラグ-溶鉄間の酸素の分配比 $L_o = N_{Fe_2O} / [\text{mass \% O}]$ について調査した。その結果を Fig. 2 に示した。

L_o は実験条件範囲内では、温度の影響はほとんど受けず、MgO 添加の影響もほとんど認められなかった。しかし *L_o* は塩基度 $B = N_{CaO} / N_{SiO_2}$ が増加すると大きく減少し、 $B = 2.0-2.4$ まで増加すると、もはや減少しなくなった。またスラグ中の酸化鉄濃度 *N*_{Fe₂O} が増加すると *L_o* は増加した。

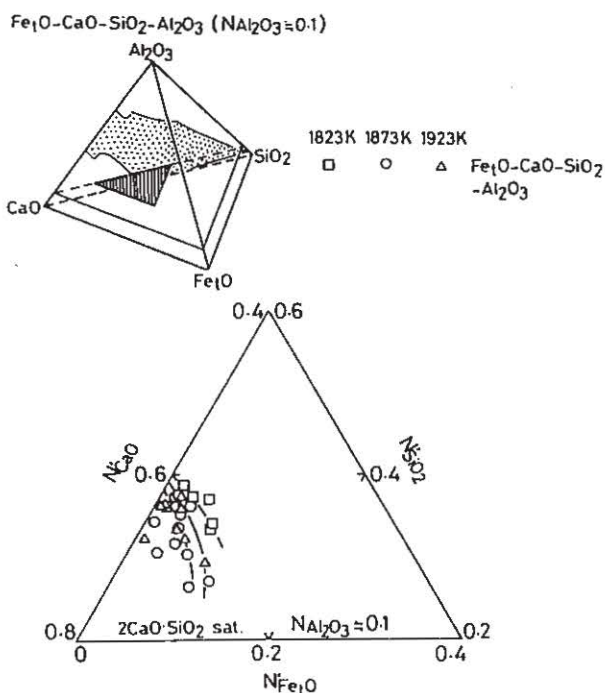


Fig. 1 Slag composition studied in the present work.

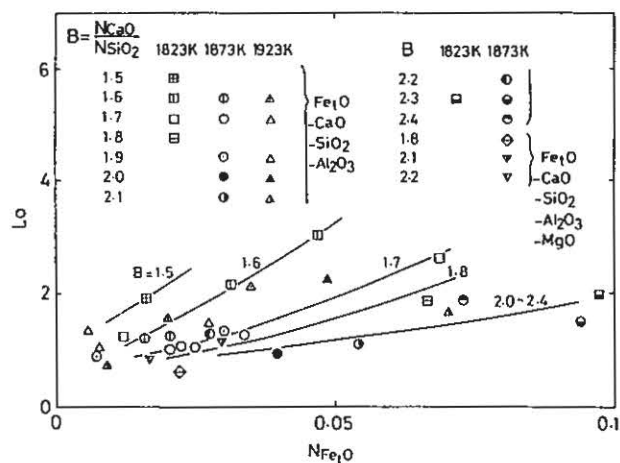


Fig. 2 Oxygen distribution between slag and iron melt.

Table 1 Experimental results.

| Heat No. | Temp. (K) | Slag Composition (mass%) | | | | | | | | Metal Composition (mass%) | | |
|----------|-----------|--------------------------|--------------------------------|-------|------------------|--------------------------------|------|-------------------------------|-------|---------------------------|-------|--------|
| | | FeO | Fe ₂ O ₃ | CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | MgO | P ₂ O ₅ | S | S | P | O |
| F-C3 | 1823 | 1.69 | 0.28 | 46.82 | 32.63 | 14.42 | 0.13 | 0.162 | 0.126 | 0.172 | 0.665 | 0.0079 |
| F-C4 | | 2.93 | 1.53 | 48.03 | 32.62 | 14.01 | 0.06 | 0.469 | 0.113 | 0.194 | 0.755 | 0.0119 |
| F-C5 | | 5.11 | 0.18 | 44.70 | 30.74 | 13.06 | 0.09 | 1.62 | 0.393 | 0.886 | 1.30 | 0.0153 |
| F-C6 | | 7.24 | 0.89 | 45.61 | 28.40 | 12.31 | 0.11 | 2.75 | 0.354 | 0.907 | 0.740 | 0.0249 |
| F-C7 | | 7.15 | 0.18 | 45.54 | 27.12 | 11.00 | 0.11 | 4.08 | 0.301 | 1.02 | 0.537 | 0.0356 |
| H-C4 | | 10.3 | 1.84 | 50.64 | 23.27 | 11.68 | 0.45 | 1.94 | 0.092 | 0.123 | 0.008 | 0.0448 |
| A-41 | 1873 | 3.35 | 0.11 | 51.96 | 26.70 | 12.35 | 1.40 | 0.249 | 0.317 | 0.401 | 0.145 | 0.0245 |
| B-C1 | | 4.40 | 0.03 | 50.20 | 26.90 | 13.56 | — | 0.330 | 0.275 | — | 0.544 | 0.0423 |
| B-21 | | 2.74 | 0.22 | 39.87 | 23.78 | 7.15 | 22.0 | 0.193 | 0.383 | 0.183 | 0.986 | 0.0353 |
| B-41 | | 1.86 | 0.19 | 54.44 | 27.00 | 12.16 | 1.56 | 0.310 | 0.376 | 0.238 | 0.191 | 0.0185 |
| C-C4 | | 3.13 | 0.08 | 44.67 | 24.59 | 17.32 | 0.04 | 0.634 | 1.72 | 1.63 | 0.829 | 0.0228 |
| C-C5 | | 3.02 | 0.00 | 47.84 | 23.66 | 18.54 | 0.04 | 0.299 | 1.77 | 1.49 | 0.892 | 0.0206 |
| D-C1 | | 2.68 | 0.15 | 45.77 | 28.22 | 14.86 | 0.07 | 0.471 | 1.81 | 2.26 | 1.46 | 0.0234 |
| D-C2 | | 3.44 | 0.40 | 43.71 | 28.08 | 14.31 | 0.06 | 0.689 | 1.57 | 2.05 | 1.80 | 0.0254 |
| D-C3 | | 2.34 | 0.32 | 46.47 | 29.52 | 15.13 | 0.10 | 0.478 | 0.760 | 1.06 | 1.62 | 0.0200 |
| D-C4 | | 5.73 | 0.11 | 46.47 | 23.99 | 12.53 | 0.16 | 3.75 | 0.867 | 1.37 | 0.400 | 0.0482 |
| D-C5 | | 7.80 | 0.10 | 48.33 | 21.25 | 10.83 | 0.21 | 5.36 | 0.785 | 0.578 | 0.057 | 0.0375 |
| E-C1 | | 1.91 | 0.86 | 47.37 | 29.57 | 13.10 | 0.23 | 0.366 | 1.87 | 1.15 | 1.42 | 0.0169 |
| E-C2 | | 1.43 | 0.92 | 48.11 | 32.17 | 13.76 | 0.09 | — | 1.04 | 0.983 | 1.39 | 0.0104 |
| E-C3 | | 1.95 | 0.84 | 47.72 | 31.04 | 14.10 | 0.09 | 0.296 | 1.02 | 1.21 | 1.37 | 0.0137 |
| H-C2 | | 9.62 | 2.11 | 49.97 | 23.11 | 11.78 | 0.45 | 1.92 | 0.123 | 0.146 | 0.015 | 0.0554 |
| H-C3 | | 0.66 | 0.22 | 51.20 | 29.13 | 16.02 | 0.36 | 0.069 | 0.199 | 0.078 | 0.592 | 0.0069 |
| G-C1 | 1923 | 0.57 | 0.23 | 50.99 | 31.50 | 13.14 | 0.06 | 0.111 | 0.192 | 0.075 | 0.600 | 0.0037 |
| G-C2 | | 0.79 | 0.32 | 49.99 | 31.48 | 13.73 | 0.26 | 0.073 | 0.234 | 0.127 | 0.805 | 0.0068 |
| G-C3 | | 1.84 | 0.87 | 46.83 | 30.98 | 13.82 | 0.26 | 0.146 | 0.193 | 0.157 | 0.641 | 0.0107 |
| G-C4 | | 2.91 | 0.36 | 48.49 | 30.63 | 12.87 | 0.25 | 0.386 | 0.162 | 0.148 | 0.683 | 0.0174 |
| G-C5 | | 3.84 | 0.31 | 50.92 | 28.97 | 12.51 | 0.11 | 1.07 | 0.349 | 0.309 | 0.548 | 0.0158 |
| G-C6 | | 5.03 | 0.79 | 48.97 | 26.90 | 12.14 | 0.12 | 2.04 | 0.489 | 0.355 | 0.266 | 0.0200 |
| G-C7 | | 7.32 | 0.88 | 48.32 | 24.55 | 10.68 | 0.14 | 2.90 | 0.615 | 0.340 | 0.030 | 0.0395 |
| H-C1 | | 0.96 | 0.19 | 53.69 | 27.97 | 15.52 | 0.45 | 0.099 | 0.168 | 0.076 | 0.519 | 0.0106 |

3・2 スラグ-溶鉄間のりん分配平衡

本研究で得られたスラグと溶鉄間のりんの分配平衡の測定結果を Fig. 3 に示す。Fig. 3 から、スラグ-溶鉄間のりん分配比 $L_p' = (\text{mass \% P}) / [\text{mass \% P}]$ は塩基度 B が上昇するほど増加するが、 $B = 2.0 - 2.4$ でその上昇率は停滞する。またスラグ中の酸化鉄濃度 N_{FeO} が増加すると急激に増加した。 L_p' も本実験条件下では温度依存性と MgO の影響はほとんど認められなかった。

3・3 スラグ-溶鉄間の硫黄分配平衡

本研究で得られたスラグと溶鉄間の硫黄の分配平衡の測定結果を Fig. 4 に示す。Fig. 4 から、スラグ-溶鉄間の硫黄分配比 $L_s = (\text{mass \% S}) / [\text{mass \% S}]$ は塩基度 B が上昇するほど増加し、一旦 $B = 1.8 - 2.2$ でその上昇率が停滞するが、 $B > 2.2$ では再び増加する。またスラグ中の酸化鉄濃度 N_{FeO} が増加すると減少した。 L_s も温度依存性、並びに MgO の影響はほとんど認められなかった。

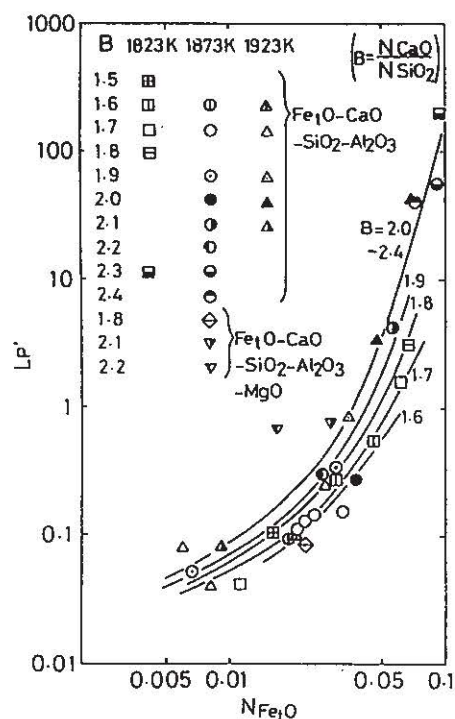


Fig. 3 Phosphorus distribution between slag and iron melt.

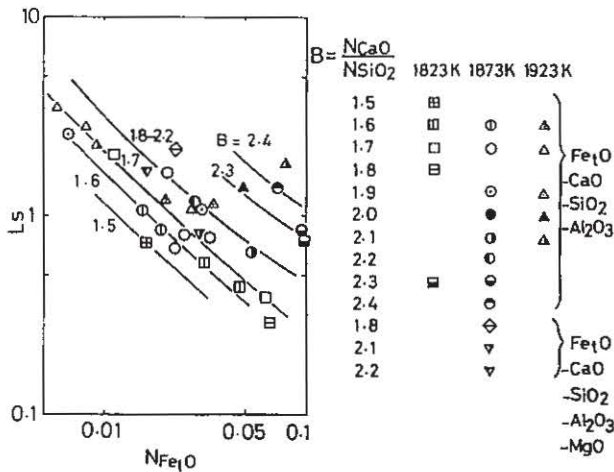


Fig. 4 Sulphur distribution between slag and iron melt.

4. 考 察

4・1 スラグ-溶鉄間の分配

本研究の目的は、本系スラグと溶鉄間の定常状態での各元素の分配の推定である。この推定法は次のように行った。すなわち系の酸素ポテンシャルは、メタル中の酸素活量ではなく、ほぼスラグ中の Fe₂O の活量により支配されているという多くの現場の報告に基づき算出し、本研究で得られたスラグと平衡していた溶鉄中のりんと硫黄の活量値は溶鉄中でも保たれながら、製鉄温度での本系スラグ-溶鉄間のりんと硫黄の分配比は決定されるとした。

この際使用した1次の相互作用助係数は次の通りである。e_s^S = -120/T + 0.018²⁾, e_s^P = 0.035²⁾, e_s^C = 0.111^{2,3)}, e_p^S = 0.034²⁾, e_p^P = 0.022⁴⁾, e_p^C = 0.126^{2,5)}。また2次の相互作用助係数としては次の値を用いた。r_s^C = 0.0058³⁾, r_p^C = 0.014⁵⁾。これらの値で温度依存性が示されていない値はそのまま製鉄温度でも使用した。

4・1・1 スラグ-溶鉄間のりん分配

上記の考え方により、溶鉄温度を1723 K と仮定し、溶鉄中の炭素濃度を4.0, 4.5, 5.0 mass %, スラグの塩基度を1.6並びに2.0と想定した場合のスラグ-溶鉄間のりん分配比の計算を Fig. 3 を基にして行った。その結果を、1873 K, [mass % C] = 0 の条件下で本実験で得られたスラグ-溶鉄間のりん分配結果と比較して Fig. 5 に示した。Fig. 5 より、スラグ-溶鉄間のりん分配比はスラグ-溶鉄間のりん分配比に比較して、約10倍になることが予想される。

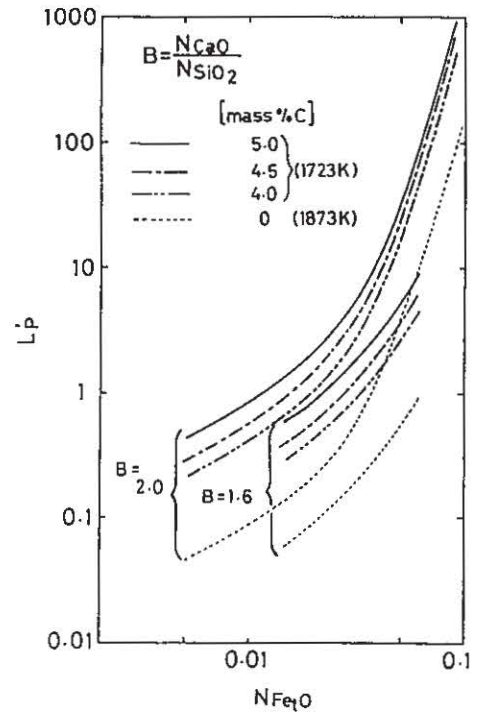


Fig. 5 Phosphorus distribution ratios between slag and iron-carbon melts.

4・1・2 スラグ-溶鉄間の硫黄分配

同様に、溶鉄温度を1723 K と仮定し、溶鉄中の炭素濃度を4.0, 4.5, 5.0 mass %, スラグの塩基度、 $B = N_{CaO}/N_{SiO_2}$, を1.6並びに2.0と想定した場合のスラグ-溶鉄間の硫黄分配比の計算結果を、1873 K, [mass % C] = 0 の条件下で本実験で得られたスラグ-溶鉄間の硫黄分配結果と比較して、Fig. 6 に示した。Fig. 6 より、スラグ-溶鉄間の硫黄分配比もスラグ-溶鉄間の硫黄分配比に比較して、温度が150 K 低いにもかかわらず、約10倍になることが予想される。

4・1・3 鉄浴式溶融還元法における

スラグ-溶鉄間の分配

以上の計算で得られた Fig. 5 と 6 の結果をまとめて Fig. 7 に示した。図より、鉄浴式溶融還元法では、スラグ中の Fe₂O 濃度が高く、塩基度が高いほど L_p' は大きくなり、1,000にも達した。一方 L_s は Fe₂O 濃度が低く、塩基度が高いほど大きくなり、10以上に達することがわかる。Fig. 7 より、鉄浴式溶融還元法における操業指針が得られたことになる。すなわち出鉄する際のリんと硫黄の濃度の目標値をいかに設定するかにより、操業温度、スラグ塩基度、スラグ中の酸化鉄濃度、すなわち反応器中への鉱石、副原料配合割合をいかにすればよいかという指針が得られることになる。

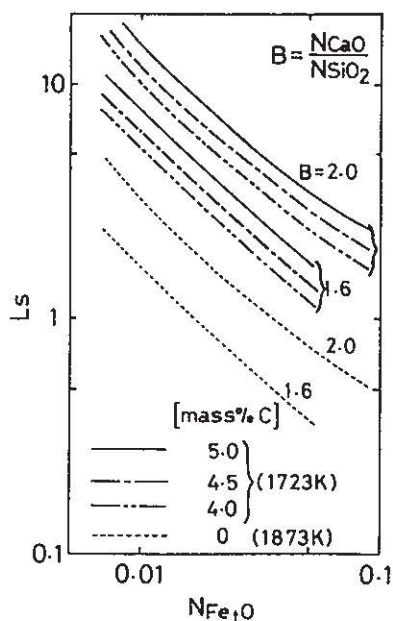


Fig. 6 Sulphur distribution ratios between slag and iron-carbon melts.

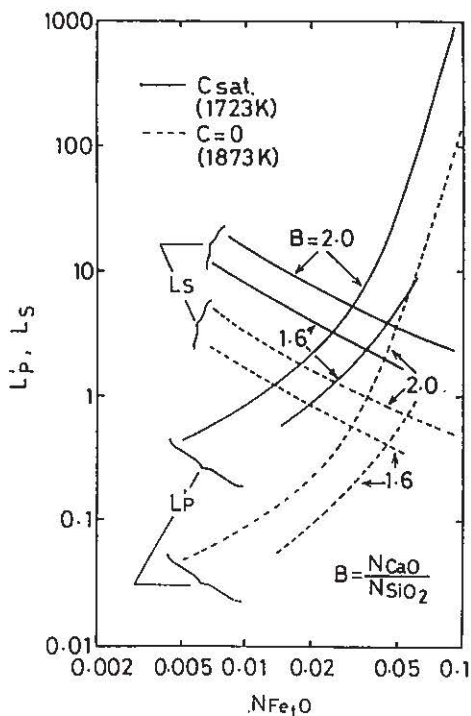


Fig. 7 Phosphorus and sulphur distribution ratios between slag and iron-carbon melts.

4・2 スラグ-メタル間分配への正則溶液モデルの適用

著者はこれまで Fe₂O を多量に含有する製鋼スラグへ正則溶液モデル⁶⁾を適用し、スラグ-溶鉄間の酸素、りん、マンガンの分配平衡を定式化することに成功してきている⁷⁻¹²⁾。

本研究で取り扱ったスラグはこれまでとは異なり Fe₂O を 1-10 mol % と低濃度を含有する組成範囲である。このような低 Fe₂O 濃度を含有する本系スラグにも正則溶液モデルが適用できるならば、上記の考察からわかるように、任意の操業条件下での溶鉄中のりんと硫黄濃度を推定できることになる。従ってこれまでのように、果たして本系スラグにも正則溶液モデルが適用できるか否かを確認する必要がある。

4・2・1 スラグ中酸化鉄の活量値推算への正則溶液モデルの適用

スラグ中酸化鉄の活量値推算への正則溶液モデルの適用法については、既報^{7-9,12)}に詳述しているのので、ここでは適用結果のみを記述する。

正則溶液モデルでスラグ-溶鉄間の酸素分配平衡を表せば次のようになる^{6,9)}。

$$\text{Fe}(l) + \text{O} = \text{FeO}(R.S.) \dots\dots\dots(1)$$

$$\Delta G^{\circ}_1 = -PT \ln K_1 = -128090 + 57.990 T^{(7)}(\text{J}) \dots\dots(2)$$

$$PT \ln K_1 = PT \ln(a_{\text{FeO}}/a_{\text{O}})$$

$$= PT \ln(X_{\text{FeO}}/a_{\text{O}}) + PT \ln \gamma_{\text{FeO}} \dots(3)$$

$$RT \ln \gamma_i = \sum_j \alpha_{ij} X_j^2 + \sum_j \sum_k (\alpha_{ij} + \alpha_{ik} - \alpha_{jk}) X_j X_k \dots\dots(4)$$

ここで、溶鉄中の酸素活量の基準状態は無限希薄溶液であり、相互作用係数としては次の値を用いた。 $e_0^{\text{O}} = -1750/T + 0.76^{(2)}$, $e_0^{\text{S}} = -0.17^{(13)}$, $e_0^{\text{P}} = 0.006^{(14)}$ 。スラグ中の各成分の活量基準は正則溶液の関係が成立すると仮定した純液体である。また α_{ij} は(陽イオン i)-O²⁻-(陽イオン j)間の相互作用エネルギー値であり、 X_j は陽イオン j の陽イオン分率である。

本系のスラグに関しては相互作用エネルギー値は大部分既知^{6,9)}である。さらに $\alpha_{\text{Al}^{3+}-\text{Si}^{4+}} = -127610 \text{ J}^{(15)}$ を用い、 $\alpha_{\text{Ca}^{2+}-\text{Al}^{3+}}$ と $\alpha_{\text{Al}^{3+}-\text{P}^{5+}}$ は未知であるとして取り扱って、(2)、(4)式を(3)式に代入し、既知の相互作用エネルギー値を代入し、未知数を左辺、既知項を右辺に移項して整理すると(5)式を得る。

$$\alpha_{\text{Ca}^{2+}-\text{Al}^{3+}} + \alpha_{\text{Al}^{3+}-\text{P}^{5+}} X_{\text{PO}_4} / X_{\text{CaO}}$$

$$= \{ PT \ln(X_{\text{FeO}}/a_{\text{O}}) - 128090 + 57.990 T - 18660 X_{\text{FeO}_3}^2 - 31380 X_{\text{CaO}}^2 - 41840 X_{\text{SiO}_2}^2 - 41000 X_{\text{AlO}_3}^2 + 33470 X_{\text{MgO}}^2 - 31380 X_{\text{PO}_4}^2 + 45770 X_{\text{FeO}_3} \cdot X_{\text{CaO}} - 93140 X_{\text{FeO}_3} \cdot X_{\text{SiO}_2} + 101420 X_{\text{FeO}_3} \cdot X_{\text{AlO}_3} + 17740 X_{\text{FeO}_3} \cdot X_{\text{MgO}} - 64680 X_{\text{FeO}_3} \cdot X_{\text{PO}_4} + 60670 X_{\text{CaO}} \cdot X_{\text{SiO}_2} - 72380 X_{\text{CaO}} \cdot X_{\text{AlO}_3} + 102510 X_{\text{CaO}} \cdot X_{\text{MgO}} \}$$

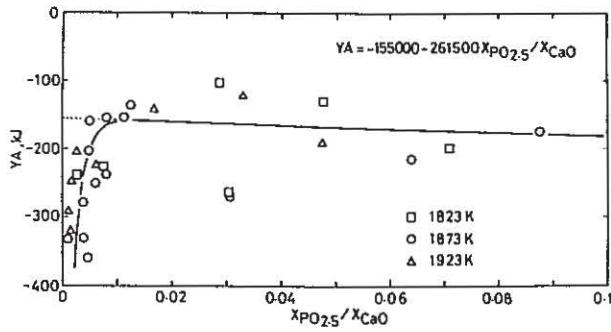


Fig. 8 Relation between YA and $X_{PO_{2.5}}/X_{CaO}$.

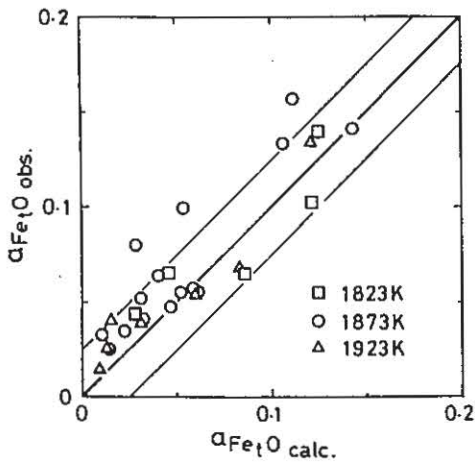


Fig. 9 Relation between observed and calculated iron oxide activities in slag by regular solution model.

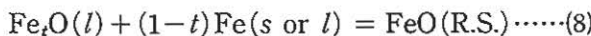
$$\begin{aligned}
 &+188280X_{CaO} \cdot X_{PO_{2.5}} + 44770X_{SiO_2} \cdot X_{AlO_{1.5}} \\
 &+ 58570X_{SiO_2} \cdot X_{MgO} - 156900X_{SiO_2} \cdot X_{PO_{2.5}} \\
 &+ 63600X_{AlO_{1.5}} \cdot X_{MgO} - 72380X_{AlO_{1.5}} \cdot X_{PO_{2.5}} \\
 &+ 39750X_{MgO} \cdot X_{PO_{2.5}} / \{X_{AlO_{1.5}} \cdot X_{CaO}\} \\
 &\equiv YA (J) \dots\dots\dots(5)
 \end{aligned}$$

本実験結果につき、縦軸に YA、横軸に $X_{PO_{2.5}}/X_{CaO}$ の関係を図示したのが、Fig. 8 である。Fig. 8 でりん酸の影響が明瞭に表れているスラグ組成域で直線関係が成立しており、この直線関係から次の値が求まった。

$$\alpha_{Ca^{2+}-Al^{3+}} = -155000 (J) \dots\dots\dots(6)$$

$$\alpha_{Al^{3+}-P^{5+}} = -261500 (J) \dots\dots\dots(7)$$

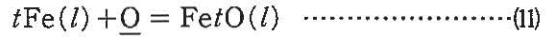
これらの値と既知の相互作用エネルギー値を用い、(4)式、並びに次式^{16,17)}を用いて、溶鉄と平衡する純粋の酸化鉄を活量の基準状態とする、スラグ中の酸化鉄の活量値を計算で求め、実測値と比較を行えば、Fig. 9 のようになり、 ± 0.025 の精度で両者はほぼ一致した。



$$\begin{aligned}
 &RT \ln a_{Fe_2O}(l) \\
 &= RT \ln a_{FeO}(R.S.) - 8535 + 7.142 (J) \dots\dots\dots(9)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &\log \gamma_{Fe_2O}(l) = \log \gamma_{FeO}(R.S.) \\
 &+ \log (X_{FeO}/N_{FeO}) - 446/T + 0.373 \dots\dots\dots(10)
 \end{aligned}$$

なお実測値の酸化鉄の活量は溶鉄中の酸素濃度より次式を用いて求めた。

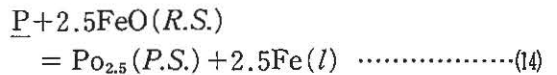


$$K_{11} = a_{FeO}/a_O \dots\dots\dots(12)$$

$$\begin{aligned}
 \Delta G^\circ_{11} &= RT \ln K_{11} \\
 &= -117700 + 49.83 T^{2.5} \dots\dots\dots(13)
 \end{aligned}$$

4・2・2 スラグ-溶鉄間のりん分配平衡への正則溶液モデルの適用

スラグ-溶鉄間のりん分配平衡への正則溶液モデルの適用法についても、既報^{10,11)}に詳述しているので、ここでは適用結果のみを記述する。正則溶液モデルでスラグ-溶鉄間のりん分配平衡を表せば次のようになる。



$$\begin{aligned}
 \Delta G^\circ_{11} &= -RT \ln K_{11} \\
 &= -6276 + 17.91 T (J) \dots\dots\dots(15)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 RT \ln K_{11} &= RT \ln \{a_{PO_{2.5}} / (a_P \cdot a_{FeO}^{2.5})\} \\
 &= RT \ln \{X_{PO_{2.5}} / (a_P \cdot X_{FeO}^{2.5})\} \\
 &+ RT \ln \gamma_{PO_{2.5}} - 2.5 RT \ln \gamma_{FeO} \dots\dots\dots(16)
 \end{aligned}$$

ここで、溶鉄中のりん活量の基準状態は無限希薄溶液であり、相互作用係数としては前記の値の他に $e_P^0 = 0.007^{14)}$ の値を用いた。

これらの式を用いて、スラグ-溶鉄間の平衡りん分

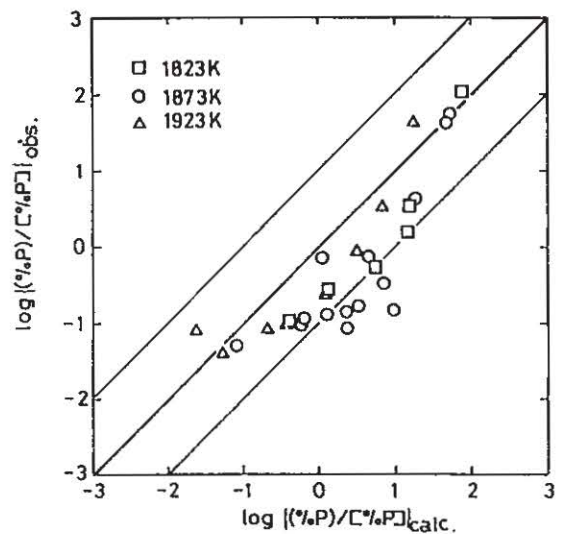


Fig. 10 Relation between observed and calculated phosphorus distribution ratio between slag and liquid iron by regular solution model.

配比を正則溶液モデルで計算すると、計算値と実測値の対数値は Fig. 10 のようになり、これも ±1 の精度で両者はほぼ一致した。

4・2・3 スラグ-溶鉄間の硫黄分配平衡の定式化

スラグ-溶鉄間の硫黄分配平衡の定式化については既報^{18,19)}に詳述したので、ここでは適用結果のみを記述する。スラグ-溶鉄間の硫黄分配平衡とスラグのサルファイド・キャパシティ C_s の関係は次のように表される。

$$\log\{(\%S)/[a_s]\} = \log C_s - \log a_{Fe_2O} + 5685/T - 1.430 \dots (17)$$

$\log C_s$ は既報^{18,19)}で、 $2CaO \cdot SiO_2$ 飽和のスラグ系を除き、広くスラグ組成の関数として表せると報告した。しかし、本スラグ系は $2CaO \cdot SiO_2$ 飽和系である。そこで本研究で得られた $\log C_s$ について塩基度をパラメータにして、 N_{Fe_2O} に対して図示してみたところ、Fig. 11 のようになり、本実験条件下では $\log C_s$ は温度、 N_{Fe_2O} には依存せず、塩基度 B のみの関数となっていた。これを統計処理したところ次式の経験式が得られた。

$$\log C_s = -3.866 + 4.019 \log B \dots (18)$$

従って、(4)、(8)-(10)、(18)式を(17)式に代入すれば、モデルからスラグ-溶鉄間の硫黄分配平衡を定式化できることになる。本系スラグに関する計算結果と実測結果の対数値の比較を Fig. 12 に示した。±0.25 の精度で両者はほぼ一致した。ここで、溶鉄中の硫黄活量の基準状態は無限希薄溶液であり、相互作用係数としては前記の値の他に $e_s^0 = -0.34^{19)}$ の値を用いた。

以上の考え方により、目標とする生成スラグ組成

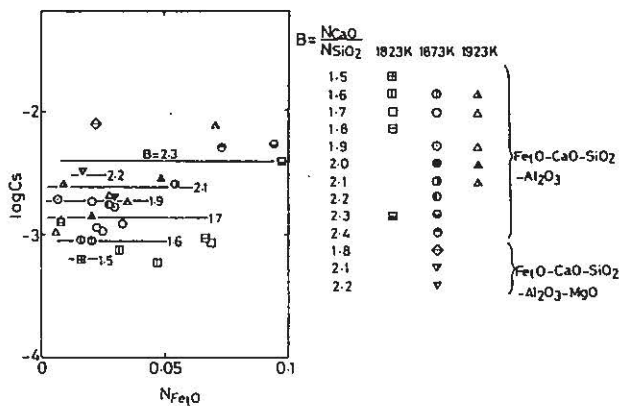


Fig. 11 Sulphide capacity of (1-10)mol%Fe₂O-CaO-Al₂O₃-SiO₃-MgO slag saturated with 2CaO · SiO₂.

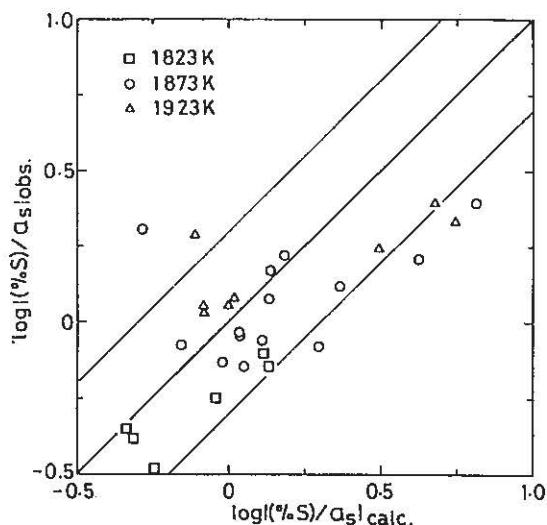


Fig. 12 Relation between observed and calculated sulphur distribution ratios between slag and liquid iron by the model.

に正則溶液モデルを適用し、まずスラグ-溶鉄間のりん、硫黄の分配を予測する。続いてこの分配比を 4・1 に示した考え方により、溶鉄中の C 濃度と操業温度を考慮して、スラグ-溶鉄間の分配比に換算すれば、鉄浴式溶融還元法におけるりんと硫黄の分配比は予想できると思われる。

5. 結 言

本研究では、鉄浴式溶融還元プロセスにおける、スラグと溶鉄間の定常状態での各元素の分配に関する情報を得るべく、次のような実験を行った。すなわちメタル相として溶鉄を用い、Fe₂O を 1-10 mol % 含有する $2CaO \cdot SiO_2$ 飽和の CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO 系スラグ間との酸素、りん、硫黄の分配平衡を製鋼温度で測定した。

この測定結果を基にして、スラグ-溶鉄間界面の酸素ポテンシャルは、メタル中の酸素活量ではなく、ほぼスラグ中の Fe₂O の活量により支配されているという多くの現場の報告に基づき算出し、本研究で得られたスラグと平衡していた溶鉄中のりんと硫黄の活量値は溶鉄中でも保たれながら、製鉄温度での本系スラグ-溶鉄間のりんと硫黄の分配比は決定されるとして、スラグ-溶鉄間のりん、硫黄の分配比を温度とスラグ組成、並びに溶鉄中の炭素濃度の関数として推算した。

またスラグ中の各成分の活量を正則溶液モデルで算出することにより、上記の仮定から、任意のスラグ組成、溶鉄中の炭素濃度、温度におけるスラグ-溶

銑間のりん，硫黄の分配比を推算できることを示した。

終りに当り，本実験の遂行に御協力下さった上海冶金専科学学校冶金学科 岑 永権助教授，坂田 誠（現：東北大学大学院），後藤圭吾（現：愛知製鋼株）両工学士に感謝します。

またCaO 坩堝を提供して頂いた吉澤石灰工業株，三井造船株，ハリマセラミックス株，そしてCaO 並びにドロマイト坩堝を提供して下さった株カルシードに深く感謝致します。

文 献

- 1) 片山裕之，山内雅夫，茨城哲治，金本通隆，大野剛正，平田 浩：材料とプロセス，4 (1991)，p. 1167
- 2) 製鋼反応の推奨値(改定増補) (日本学術振興会製鋼第19委員会編)，学振19委-No. 10588 (昭和59年11月)
- 3) G.K. Sigworth and J.F. Elliott: Met. Sci., 8 (1974), p. 298
- 4) 萬谷志郎，丸山信俊，藤野伸司：鉄と鋼，68 (1982)，p. 269
- 5) H.G. Hadrys, M.G. Froberg and J.F. Elliott: Metall. Trans., 1 (1970), p. 1867

- 6) 萬谷志郎，日野光兀：鉄と鋼，73 (1987)，p. 476
- 7) S. Ban-ya and J.-D. Shim: Can. Metall. Quart., 23 (1983), p. 319 ;鉄と鋼，67 (1981)，p. 1735, p. 1745
- 8) 長林 烈，日野光兀，萬谷志郎：鉄と鋼，74 (1988)，p. 1585
- 9) 萬谷志郎，日野光兀：鉄と鋼，74 (1988)，p. 1701
- 10) 長林 烈，日野光兀，萬谷志郎：鉄と鋼，74 (1988)，p. 1770
- 11) R. Nagabayashi, M. Hino and S. Ban-ya: ISIJ Intern., 26 (1989), p. 140
- 12) M. Hino, I. Kikuchi, A. Fujisawa and S. Ban-ya: Proc. of the 6th Intern. Iron & Steel Cong., 1990, Nagoya, Vol. 1, (1990), p. 264
- 13) 不破 祐，大沼啓明：鉄と鋼，64 (1978)，S 632
- 14) 萬谷志郎，的場幸雄：鉄と鋼，49 (1963)，p. 753
- 15) 藤田 貴：平成元年東北大学修士論文，(1989)
- 16) 萬谷志郎，日野光兀，湯下憲吉：鉄と鋼，71 (1985)，p. 853
- 17) S. Ban-ya, M. Hino and H. Takezoe: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., 25 (1985), p. 1122
- 18) 沈 戴東，萬谷志郎：鉄と鋼，68 (1982)，p. 251
- 19) 長林 烈，日野光兀，萬谷志郎：鉄と鋼，76 (1990)，p. 183